

<報文>鉄およびニッケルを主成分とする溶融合金中の窒素溶解度

著者	川崎 正之, 徳田 昌則, 大谷 正康
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻号	35 2
ページ	99-105
発行年	1980-03-06
URL	http://hdl.handle.net/10097/32776

鉄およびニッケルを主成分とする溶融合金中の窒素溶解度

川崎 正之* 徳田 昌則** 大谷 正康**

Solubility of Nitrogen in Liquid Alloy Based on Nickel and Iron. By Masayuki KAWASAKI, Masanori TOKUDA, and Masayasu OHTANI

The solubility of nitrogen in nickel alloys was measured by means of the sampling method in the temperature range from 1500 to 1600°C under 1 atm. of nitrogen.

The solubility of nitrogen in liquid Fe-Ni-Co-Si-Mn-X alloys depends mainly on Ni and Co concentration. The activity coefficient is given as a function of the sum of wt% Ni and Co up to 80 wt% at 1600°C and 1 atm. of nitrogen as follows:

$$\log f_N^{(Ni+Co)} = 1.6 \times 10^{-2} \text{ wt\% (Ni + Co)}.$$

The temperature dependence of nitrogen solubility in Fe-Ni-Cr-Si-Mn alloys decreased as the content of Cr increased, and changed to a negative value at about 4% Cr. The equation presented by Wada and Pehlke for the solubility of nitrogen in liquid Fe-Ni-Cr alloys was confirmed as applicable up to 40 wt% Ni.

(Received November 9, 1979)

1. 緒 言

ニッケル合金は電磁気材料として、たとえば、パーマロイなどの軟磁性材、鋳造マグネットなどの硬磁性材、さらに封着封入材、半硬磁性材など、多くの用途がある。また要求される電氣的、磁氣的特性の多様性に応じて多数の合金成分を含む。しかし近年の Ni, Co 原料の高騰などにみられる原料事情の悪化および、要求特性の高水準化に伴ない、その適切な製造条件を定め、製造工程を管理するための基礎をなすものとして、信頼性の高い熱力学データに対する要求はますます高まっている。しかしニッケル合金中のガス成分の飽和溶解度などは鉄を主成分とした合金系と比較して不足しており、とくに多元実用合金系ではほぼ皆無であるといっても過言ではない。そこで本研究では Ni を主成分とした合金系についての窒素の飽和溶解度を微量成分および、Co, Cr などの影響を考慮に入れ、 $P_{N_2}=1 \text{ atm}$, 1600°C を中心にして測定し、熱力学的考察を試み、他の研究結果との比較検討を行った。従来の研究においては Fe-Ni, Fe-Co, Fe-Cr 各二元系合金中の N の挙動を求めたものが多く、本研究のように Fe-Ni-Co-Si-Mn などの多成分系の測定はほとんど行なわれていない。

2. 実 験

2-1 母合金の溶製

あらかじめ容量 3kg の高周波加熱真空溶解炉を用いて、電解鉄、電解ニッケルを $1.3 \times 10^{-4} \text{ atm}$ (0.1 Torr) 以下の圧力下で所定の配合率 (78% Ni-22% Fe, 42% Ni-58% Fe) にしたがって母合金を溶製した。なお、電解鉄は $1.3 \times 10^{-4} \text{ atm}$ (0.1 Torr) の真空中で C を脱酸剤として脱酸し、予備処理をしたうえで、母合金の溶製に供した。

2-2 実験装置

実験装置の概略を Fig. 1 に示した。溶解は高周波誘導加熱炉 (400 KHz, 10 kw) で行い、発熱体には黒鉛を使用した。均熱部を大きくすると同時に溶融合金中への C の混入を防ぐ目的でアルミナ

選鉱製錬所報告 第 794 号 昭和 54 年 4 月 日本金属学会にて発表

* 東北金属工業株式会社

** 東北大学選鉱製錬研究所

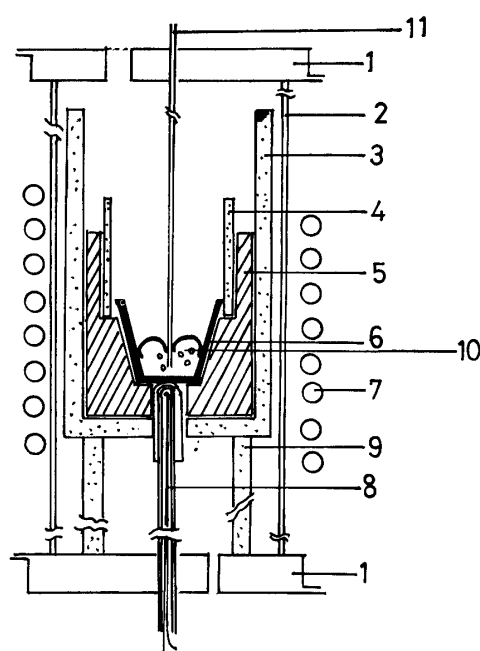


Fig. 1 Experimental apparatus.

- 1 Water jacket
- 2 Silica tube
- 3 Alumina crucible
- 4 Alumina tube
- 5 Graphite crucible
- 6 Recrystallized alumina crucible
- 7 Heating coil
- 8 Thermocouple
- 9 Alumina support tube
- 10 Molten metal
- 11 Gas inlet

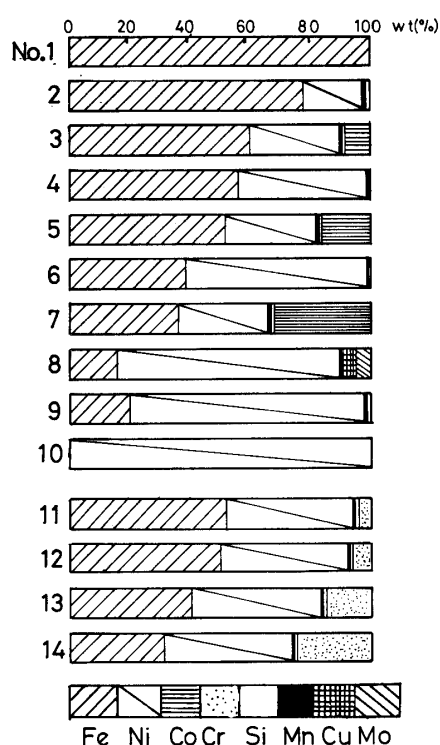


Fig. 2 Chemical composition of alloys.

製の保温筒を図のように取りつけた。溶融合金の温度測定には炉本体へ下部から挿入された 6% Rh・Pt-30% Rh・Pt 熱電対を用いた。この熱電対は、純鉄および純ニッケルの融点で補正した。高純度窒素ガス 20 cc/min を上部から挿入したアルミナ管を通して溶融合金中に吹きこんだ。ルツボには再結晶アルミナを使用した。なお均熱部はルツボ底部より 25 mm の高さがあり、ルツボは均熱部に位置し、その温度範囲は 1600°C において $\pm 5^\circ\text{C}$ であることを確認した。

2-3 試料の作製

上記の母合金と Co, Cr などの原料をさきに述べた再結晶アルミナルツボに入れ、窒素雰囲気中で溶解し、所定の温度に到達後、アルミナ管で溶融合金中に N_2 ガスを吹きこみ、時間経過とともに不透明石英管中に溶融合金を吸引採取し、水中急冷して分析試料とした。Fig. 2 に実験に供した 14 種類の合金の組成を模式的に示した。純 Fe, 純 Ni を除き、各合金には、実用合金に組成を近づける意味で、Si, Mn などを配合した。

2-4 分 析

吸引試料の窒素分析はケルダール法、他の成分は化学分析によった。合金の溶解に黒鉛の発熱体を使用したため、合金中への C の混入が予想された。C および O は N の飽和溶解度に大きく影響すると考えられるので、吸引試料の炭素、酸素分析をクロマチック “C”, “O” で行った。その結果、いずれの試料も C は 0.005% 以下、O は 0.007% 以下であり、N の飽和溶解度への影響は無視できるものと考えられる。

2-5 実験方法の検討

N の溶解度の測定にさきだち、純 Fe, 純 Ni の N の飽和溶解度を測定した。その結果を温度の関

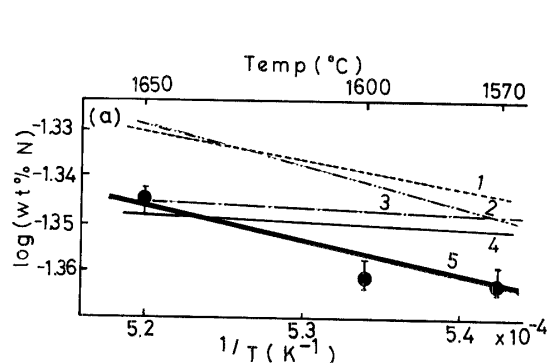


Fig. 3 (a) Solubility of nitrogen in liquid pure Fe. ($P_{N_2}=1$ atm)
 1 Fuwa *et al.*¹⁾
 2 Morita *et al.*²⁾
 3 Pehlke *et al.*³⁾
 4 Wada *et al.*⁴⁾
 5 Present Work

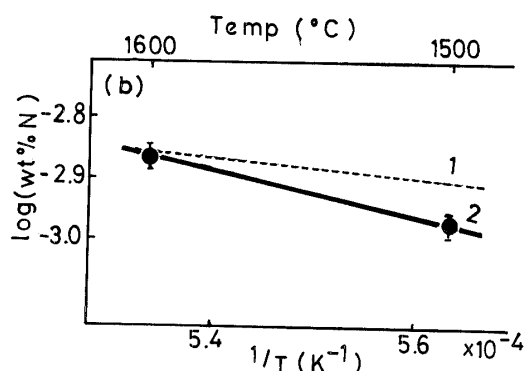


Fig. 3 (b) Solubility of nitrogen in liquid pure Ni. ($P_{N_2}=1$ atm)
 1 Blossey *et al.*⁵⁾
 2 Present Work

数として、従来行なわれてきた測定例とともに Fig. 3 の (a) (b) に示した。溶融金属中のガスの飽和溶解度を求めるには直接法いわゆる、Sievert's method と間接法または急冷法の 2 つの方法があり、直接法は原理的にすぐれているといわれており、従来多くの研究者により採用されている。本実験では間接法を用いたが、本実験で求めた窒素の飽和溶解度と従来の研究結果^{1)~4)} を比較すると、図から明らかなように、純 Fe の場合についてみれば温度係数は不破ら¹⁾、森田ら²⁾ の間接法に近く、溶解度では低温ほど、窒素溶解度が低下するものの 1650°C では、Pehlke ら^{3), 4)} の直接法とあまり差がなく、さらに純 Ni でも、Blossey ら⁵⁾ の直接法による結果ととくに高温ではよい一致をしているため、本実験では、間接法をもって窒素の飽和溶解度を測定することにした。

3. 実験結果

Fig. 4 に時間経過にともなう窒素の溶解量の変化の一例を示した。これによると窒素は 1 時間以内に飽和に達していると考えられる。したがって本実験では窒素ガス吹きこみ後、1 時間の窒素分析値をもって窒素の飽和溶解度とした。

3-1 Fe-Ni-Co 系合金

1600°C, $P_{N_2}=1$ atm の条件のもとで得られた N の飽和溶解度の実験結果と wt% (Ni+Co) との関係を Fig. 5 に示した。同図には従来の二、三の測定結果^{5)~7)} を併記した。本実験結果は Ni と Co が類似した元素として N 溶解度に対し同程度の寄与をするものと考え、横軸に wt% (Ni+Co) として表示した。同図に示した他の測定者の研究は Fe-Ni 二元系合金の結果である。本実験では、Fig. 2 に示したように微量成分としての Si, Mn, さらに合

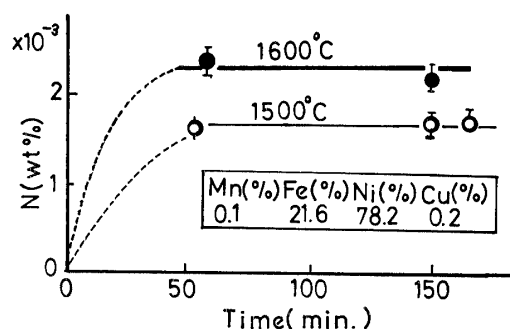


Fig. 4 The relationship between nitrogen solubility and time. ($P_{N_2}=1$ atm)

- 1) 不破 祐, 萬谷志郎, 石井不二夫: 鉄と鋼, **51**(1965), 1834.
- 2) 森田善一郎, 国定京治: 鉄と鋼, **63**(1977), 1663.
- 3) R.D. Pehlke and J.F. Elliott: Trans. Met. Soc. AIME **218** (1960), 1088.
- 4) H. Wada and R.D. Pehlke: Met. Trans **9B** (1978), 441.
- 5) R.G. Blossey and R.D. Pehlke: Trans. Met. Soc. AIME **236** (1966), 566.
- 6) H. Schenck, M. Froberg, and H. Graf: Arch. Eisenhüttenw. **29** (1958), 673.
- 7) 小島 康, 山田幸永, 井上道雄: 鉄と鋼, **61**(1975), 195.

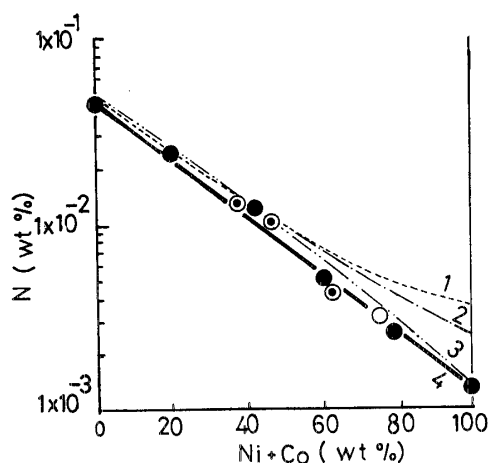


Fig. 5 Solubility of nitrogen in liquid Fe-Ni and Fe-Ni-Co alloys.

(1600°C, $P_{N_2} = 1$ atm)

- 1 Fe-Ni: Kojima *et al.*⁷⁾
- 2 Fe-Ni: Schenck *et al.*⁶⁾
- 3 Fe-Ni: Blossy *et al.*⁵⁾
- 4 Present Work
- Fe-Ni
- ⊙ Fe-Ni-Co (8~32 wt%)
- 4.2 Mo-4.8 Cu-Fe-Ni

金成分として Co, Mo, Cu などが配合されているが, それにもかかわらず, N の飽和溶解度曲線が Blossy ら⁵⁾ のそれによく一致しているのは, Si, Mn などの微量成分は N の飽和溶解度にほとんど影響をもたないこと, さらには N の溶解度に関しては, Co は Ni と同等に扱える可能性を示している. なお Schenck ら⁶⁾, 小島ら⁷⁾ の純 Ni 中の N の飽和溶解度は本実験よりもかなり大きい, 測定誤差を考慮に入れてもこの差の原因ははっきりとしない.

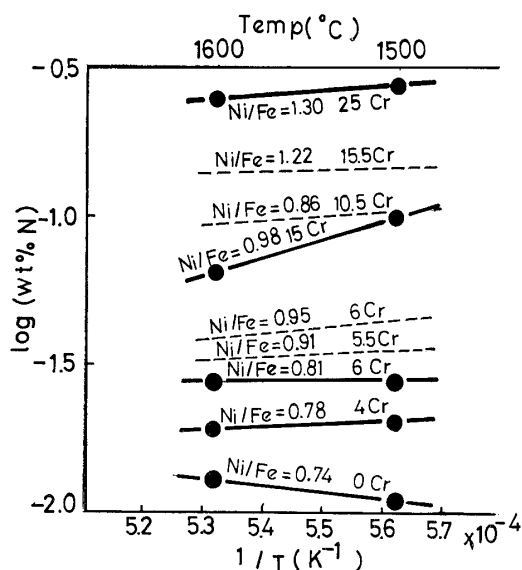


Fig. 6 Solubility of nitrogen in liquid Fe-Ni-Cr alloys. ($P_{N_2} = 1$ atm)

- — ● Present Work
- Humbert *et al.*⁸⁾

4. 考 察

いま Fe-N 2 元素溶鉄中の N の飽和溶解度を $[\% X_0]$, 第三元素を添加した場合の N の飽和溶解度を $[\% X_x]$ とすると, 窒素の活量係数 f_N^X は次式で示すことができる.

$$\log f_N^X = \log [\% X_0] - \log [\% X_x] \quad (1)$$

一方溶質元素の稀薄溶液である X_1, X_2, X_3, \dots 多元系溶液を考えると, (1) 式はつぎのように表

8) J.C. Humbert and J.F. Elliott: Trans. Met. Soc. AIME **218** (1960), 1076.

9) 和田春枝, 郡司好喜, 和田次康: 日本金属学会誌, **33**(1969), 720.

わせる.

$$\log f_N^X = \log f_N^N + \log f_N^{X_1} + \log f_N^{X_2} + \log f_N^{X_3} + \dots \quad (2)$$

(1) 式と (2) 式から

$$\log f_N^{X_1} = \log ([\% X_0]/[\% X_X]) - (\log f_N^N + \log f_N^{X_2} + \log f_N^{X_3} + \dots) \quad (3)$$

なお (4) 式の関係が成立する.

$$\log f_2^{X_2} = e_N^{(X_2)} [\% X_2] \quad (4)$$

Table 1 Effect of alloying elements on activity coefficients of nitrogen at 1600°C

	Si	Mn	Mo	Cu
$e_N^{(X)}$	0.065	-0.02	-0.025	0.009
$[\% X]$	0.26	0.21	4.21	0.16
$f_N^X = e_N^{(X)} [\% X]$	1.69×10^{-2}	-4.2×10^{-3}	-0.105	1.44×10^{-3}

本実験結果から、元素 X_1 として (Ni+Co), $X_2=Si$, X_3, X_4 にそれぞれ Mn, Cu を置き換え、分析で得られた Si, Mn および $e_N^{(X)}$ は既知のデータ¹⁰⁾ を用いて、 $e_N^{(X)}$ $[\% X]$ を計算すると Table 1 のようになる。同表より本実験における、Si, Mn および Cu の濃度範囲では f_N^X は無視してよいと考えられ、Mo の影響を考慮して f_N^{Ni+Co} を計算し、wt% (Ni+Co) との関係求めたものが Fig. 7 である。

ここで Ni と Co を等価に扱っているのはつぎの理由による。(1) 両元素の物理的性質 (ともに強磁性体であること、融点: Ni, 1453°C, Co, 1495°C. 原子半径: Ni, 1.24 Å, Co, 1.25 Å) がよく類似していること。(2) N に対する挙動がほぼ同一、たとえば溶鉄中での相互作用係数 $e_N^{(Ni)}=0.01$,

$e_N^{(Co)}=0.007$ であること¹⁰⁾ さらに標準エントロピー $S_{298}^{\circ}(Ni)=7.12$, $S_{298}^{\circ}(Co)=7.18$ cal/deg·mol とほとんど同程度であること、などである。Fig. 7 で見られるごとく $\log f_N$ はほぼ 80 wt% (Ni+Co) 濃度まで (Ni+Co) の一次式であらわすことができ、つぎの (5) 式で近似される。

$$\log f_N^{(Ni+Co)} = 1.6 \times 10^{-2} [\text{wt} \% (\text{Ni} + \text{Co})] \quad (5)$$

Elliott ら³⁾ が求めた 10 wt% Ni までの値を参考までに同図に示した。(5) 式より $e_N^{(Ni+Co)}=1.6 \times 10^{-2}$ が得られた。この値は Fe-Ni, Fe-Co 系の相互作用助係数, $e_N^{(Ni)}=0.01$ (1600°C), $e_N^{(Co)}=0.007$ (1600°C) よりも若干高い。本来 (2) 式は溶質元素が稀薄な場合に適用される関係式であって、Ni, Co など構造的に Fe 原子に極めて類似している元素は相当の高濃度まで適用されることがわかってはいるが、低濃度域で Elliott らの値を採用すれば、本系の結果を 2 次の項の係数が極めて小さい二次曲線で表現することも可能である。しかし実用合金系を対象とする場合はむしろこのように単純な一次の関数で近似することが有用である。

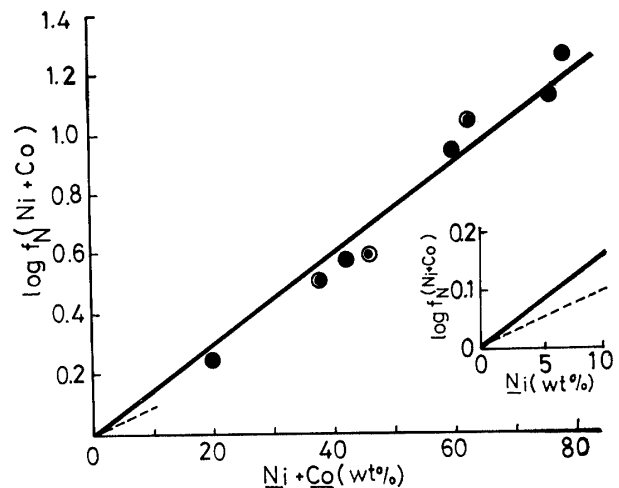


Fig. 7 Activity coefficients of Fe-Ni-Co alloys at 1600°C, $P_{N_2}=1$ atm.

— Present Work ● Co 0 (wt%)
 ⊙ Co 8~32 (wt%)
 --- Elliott et al.³⁾

10) H. Schenck and E. Steinmetz: Wirkungsparameter von Begleitelementen flüssiger Eisenlösungen und ihre gegenseitigen Beziehungen, Stahleisen-Sonderberichte, Heft 7 (1968).

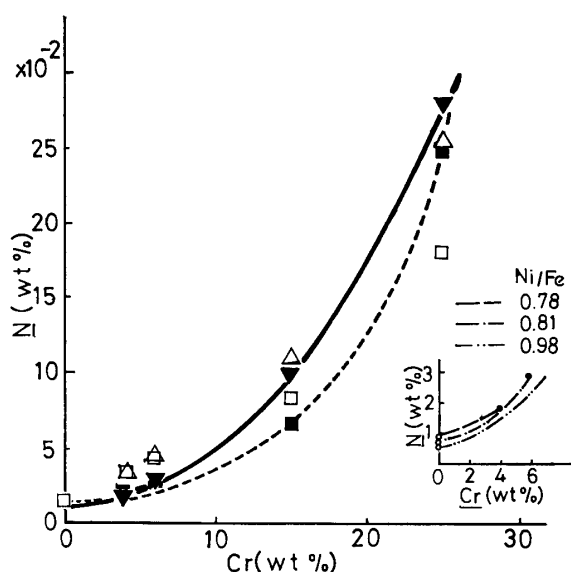


Fig. 8 Solubility of nitrogen in liquid Fe-Ni-Cr-alloys.

($P_{N_2}=1 \text{ atm}$, % Ni=42)
 ▼ — ▼ Present Work (1500°C)
 ■ - - ■ Present Work (1600°C)
 △ Estimated From Wada & Pehlke's Equation (1500°C)
 □ Estimated From Wada & Pehlke's Equation (1600°C)

4-2 Fe-Ni-Cr 系合金

Fig. 8 に本研究で得られた N に対する Cr の影響を示す. 本合金の場合, Fig. 2 に示したように wt % Ni=42 と一定にしているため, Cr 濃度の増加とともに, Fe 濃度が相対的に減少している. とくに [% Cr]=4, 6 の場合については Fig. 5 より 各々同一の Ni/Fe 比の値を求め [% N] と [% Cr] の関係を拡大して同図右隅に示した. Ni/Fe 比の小さい程 N の溶解度は大きい, Cr 濃度の高いところでは無視し得る効果とみなせる. したがって図は Cr 添加が N の溶解度を著しく高める効果を示している.

Wada ら¹¹⁾ は Fe-Ni-Cr 合金につき直接法により 40% Cr, 20% Ni までの N の飽和溶解度を求めている. その結果, 2 次までの相互作用係数を考慮に入れた温度関数として (6) 式を提案している.

$$\begin{aligned} \log [\text{wt \% N}] = & (247/T - 1.22) - (-164/T + 0.0415) [\% \text{ Cr}] \\ & - (8.33/T + 0.0019) [\% \text{ Ni}] - 1/2 (3.35/T - 0.0012) [\% \text{ Cr}]^2 \\ & - 1/2 (-3.67/T + 0.0021) [\% \text{ Ni}]^2 + (1.60/T - 0.0009) [\% \text{ Ni}] [\% \text{ Cr}] \end{aligned} \quad (6)$$

(6) 式に本実験の [% Ni]=42, [% Cr]=4, 6, 15, 25 を代入して求めた N の飽和溶解度を Fig. 8 の中に△と□印で示した. 本実験結果は, Si, Mn の微量成分, また [% Ni]=42 と高 Ni 濃度にもかかわらず, Cr=25%, Fe=30% の特殊な場合を除き Wada らの式がほぼ適用しうることを示している.

5. 結 言

ニッケル基合金の窒素の飽和溶解度を 1600°C を中心に, $P_{N_2}=1 \text{ atm}$ の条件下で間接法で測定しつづきの結果をえた.

1) Fe-Ni-Co 系合金

微量成分の存在にもかかわらず, % (Ni+Co) が約 80% までは窒素の飽和溶解度は主として (Ni+Co) 濃度に依存し, 相互作用係数に相当するパラメーターとしてつぎの値がえられた.

$$e_N^{(\text{Ni+Co})} = 1.6 \times 10^{-2}$$

11) H. Wada and R.D. Pehlke: Met. Trans. **8B** (1977), 443.

2) Fe-Ni-Cr 系合金

Fe-Ni 系合金への Cr の添加は N の飽和溶解度を著しく増大し、Wada ら¹¹⁾ が提案した Fe-Ni-Cr 三元系合金の N の飽和溶解度をあらわす式は本実験の組成範囲でも、低 Fe 濃度 (30%) の場合をのぞき、適用可能であることがわかった。また % Ni=42 と固定した場合、4% 以上の Cr 添加は N の飽和溶解度の温度係数を負にすることがわかった。

本実験を遂行するにあたり、活発な討論をいただいた東北大学選鉱製錬研究所大谷研究室の各位ならびに窒素分析に便宜をはかっていただいた白石研究室、さらに純鉄の窒素吸収に関する文献リストを提供いただいた大阪大学工学部森田善一郎教授に厚く感謝します。最後に本論文をまとめるにあたり、有益な助言をいただいた井上博文氏に深謝の意を表す。